

**JP-A-4-296594**

1. A heat-sensitive recording material comprising a support laminated with a light-to-heat conversion layer and an image-forming layer, said light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both before and after irradiation with light, and said image-forming layer being peelable from the light-to-heat conversion layer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the light-to-heat conversion layer through irradiation with light and leaving irradiated areas thereof on the light-to-heat conversion layer when the image-forming layer is peeled off.

2. A heat-sensitive recording material comprising a support laminated with a light-to-heat conversion layer, an interlayer and an image-forming layer, said light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both before and after irradiation with light, and said image-forming layer being peelable at an interface between the interlayer and the image-forming layer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the interlayer through irradiation with light and leaving irradiated areas thereof on the interlayer when the image-forming layer is peeled off.

3. A heat-sensitive recording material comprising a support laminated with a light-to-heat conversion layer, an interlayer and an image-forming layer, said light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both

before and after irradiation with light, said image-forming layer having strong adhesion to said interlayer both before and after irradiation with light, and said interlayer being peelable from the light-to-heat conversion layer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the light-to-heat conversion layer through irradiation with light and leaving irradiated areas of the image-forming layer and the interlayer on the light-to-heat conversion layer when the image-forming layer, together with the interlayer, is peeled off.

4. A method of forming images by using a recording material comprising a support laminated sequentially with a light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both before and after irradiation with light and an image-forming layer peelable at an interface between the image-forming layer and the light-to-heat conversion layer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the light-to-heat conversion layer through irradiation with light, subjecting said recording material to imagewise irradiation with light, and then peeling a release sheet provided in a state of being closely stuck to the image-forming layer and thereby leaving irradiated areas of the image-forming layer on the light-to-heat conversion layer and peeling off unirradiated areas of the image-forming layer together with the release sheet.

5. A method of forming images by using a recording material comprising a support laminated sequentially with a light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both before and after irradiation with light, an interlayer and an image-forming layer peelable at an interface between the image-forming layer and the interlayer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the interlayer through irradiation with light, subjecting said recording material to imagewise irradiation with light, and then peeling a release sheet provided in a state of being closely stuck to the image-forming layer and thereby leaving irradiated areas of the image-forming layer on the interlayer and peeling off unirradiated areas of the image-forming layer together with the release sheet at an interface between the interlayer and the image-forming layer.

6. A method of forming images by using a recording material comprising a support laminated sequentially with a light-to-heat conversion layer having strong adhesion to the support both before and after irradiation with light, an interlayer peelable at an interface between the interlayer and the light-to-heat conversion layer before it is irradiated with light and increasing its adhesion to the light-to-heat conversion layer through irradiation with light and an image-forming layer having strong adhesion to the interlayer both before and after irradiation with light, subjecting said

recording material to imagewise irradiation with light, and then peeling a release sheet provided in a state of being closely stuck to the image-forming layer and thereby leaving irradiated areas of the image-forming layer and the interlayer on the light-to-heat conversion layer and peeling off unirradiated areas of the image-forming layer and the interlayer together with the release sheet at an interface between the interlayer and the light-to-heat conversion layer.

7. A method of forming images as in any of claims 4, 5 and 6, wherein said release sheet is provided on the image-forming layer before the irradiation with light.

8. A method of forming images as in any of claims 4, 5 and 6, wherein said release sheet is provided on the image-forming layer after the irradiation with light.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-296594

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/40				
5/26				
G 0 3 F 3/10	B	7818-2H		
		8305-2H	B 4 1 M 5/26	B
		8305-2H		Q

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-62153

(22) 出願日 平成3年(1991)3月26日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 高橋 洋之介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 中村 秀之

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 篠崎 文明

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料及びそれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【目的】 アルゴン・レーザ、半導体レーザ、キセノンフラッシュランプなどの単一光源による高強度光照射、剥離現象により黒色のみならず、マジエンタ、シアン、イエロウなどの画像を高感度、高品質に同一記録機で記録可能とする感熱記録材料及びそれを用いた画像形成方法を提供することであり、特に、これら多色の画像を重ねることにより、カラー画像の形成をも可能にすることである。

【構成】 感熱記録材料が、支持体上に少なくとも光熱変換層、画像形成層が積層されており、該光熱変換層は、光照射前及び照射後のいずれにおいても該支持体と強い密着力を有し、また該画像形成層は、光未照射時に該光熱変換層から剥離可能であり、且つ光照射により該光熱変換層との接着力が増大して、該画像形成層の剥離により光照射部が該光熱変換層上に残留する。

5352562

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に光熱変換層、画像形成層が積層されており、該光熱変換層は、光照射前及び照射後のいずれにおいても該支持体と強い密着力を有し、また該画像形成層は、光未照射時に該光熱変換層から剥離可能であり、且つ光照射により該光熱変換層との接着力が増大して、該画像形成層の剥離により光照射部が該光熱変換層上に残留することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 支持体上に光熱変換層、中間層、画像形成層が積層されており、該光熱変換層は、光照射前及び照射後のいずれにおいても支持体と強い密着力を有し、また該画像形成層は、光未照射時に中間層との界面から剥離可能であり、且つ光照射により中間層との接着力が増大し、該画像形成層の剥離により照射部が該中間層上に残留することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項3】 支持体上に光熱変換層、中間層、画像形成層が積層されており、該光熱変換層は、光照射前及び照射後のいずれにおいても支持体と強い密着力を有し、且つ該画像形成層は光照射前及び照射後のいずれにおいても該中間層と強い密着力を有し、また該中間層は、光未照射時に該光熱変換層から剥離可能であり、且つ光照射により該中間層と該光熱変換層との接着力が増大し、該画像形成層及び該中間層の剥離により照射部の画像形成層及び中間層が該光熱変換層上に残留することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項4】 支持体、光照射前及び照射後のいずれにおいても支持体と強い密着力を有する光熱変換層、光未照射時に光熱変換層との界面から剥離可能であり且つ光照射により光熱変換層との接着力が増大する画像形成層がこの順に積層された記録材料を用い、画像状に光照射後、画像形成層に密着して設けられた剥離シートを剥離することにより、光照射部の画像形成層を光熱変換層上に残留させ、且つ光未照射部の画像形成層を剥離シートと共に剥離することを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 支持体、光照射前及び照射後のいずれにおいても支持体と強い密着力を有する光熱変換層、中間層、光未照射時に中間層との界面から剥離可能であり且つ光照射により中間層との接着力が増大する画像形成層がこの順に積層された記録材料を用い、画像状に光照射後、画像形成層に密着して設けられた剥離シートを剥離することにより、光照射部の画像形成層を中間層上に残留させ、且つ光未照射部の画像形成層を剥離シートと共に中間層／画像形成層界面から剥離することを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 支持体、光照射前及び照射後のいずれにおいても支持体と強い密着力を有する光熱変換層、光未照射時に光熱変換層との界面から剥離可能であり且つ光照射により光熱変換層との接着力が増大する中間層、光照射前及び照射後のいずれにおいても中間層と強い密着力を有する画像形成層がこの順に積層された記録材料を

2

用い、画像状に光照射後、画像形成層に密着して設けられた剥離シートを剥離することにより、光照射部の画像形成層及び中間層を光熱変換層上に残留させ、且つ光未照射部の画像形成層及び中間層を剥離シートと共に中間層／光熱変換層界面から剥離することを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 請求項4、請求項5もしくは請求項6において、該剥離シートが光照射前に画像形成層上に設けられていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 請求項4、請求項5もしくは請求項6において、該剥離シートを光照射後に画像形成層上に設けることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、キセノン・フラッシュ光や微細スポット集光により高密度光ビームを得ることが容易なレーザ光等の、高密度光エネルギーを熱に変換する新たな感熱記録材料およびそれを用いた画像形成方法に関するものである。本発明になる感熱記録材料及び画像形成方法は、印刷におけるカラーブルー用途に供しうる多色画像の作成、印刷版焼付け用フォトマスクの作成等に好適に使用できる。

【0002】

【従来の技術】 従来、レーザ光、キセノンフラッシュ等の高密度光エネルギーを画像状に照射後、剥離法により現像する画像形成方法として、二つの方法が提案されている。その一つは、感光性樹脂を用いた方法である。例えばアクリル酸エステル系光重合性モノマー、ポリマーバインダー、光開始剤よりなる感光性樹脂を支持体上に設けたフィルム状記録材料を画像形成用支持体にラミネート、画像状露光し、次いでフィルム状記録材料を剥離することにより、画像を形成する方法であり露光・重合により生じる接着力の変化を利用して画像を形成する方法である。この方法は重合という増幅過程を含むため高い記録感度が期待され、Aレーザのような可視光レーザに対しては有力な方法と言えるが、近赤外波長領域に発光する半導体レーザに対しては、その波長で重合開始しうる良好な増感剤がなく、また増感剤による着色のため、実用化には至っていない。

【0003】 他の一つの方法は、高密度光エネルギーを吸収することにより発熱し、その熱により生じる接着力変化を利用する方法である。例えばポリステルフィルムのような支持体上に、カーボンブラックのような顔料含有層を設けた材料にレーザ光を照射すると、顔料層と支持体が熱融着し、接着力の小さな未照射部を剥離することにより画像を形成する方法が知られている。この方法は、例えばカーボンブラックのような広い吸収波長を有する材料を使用すれば、半導体レーザ記録は可能である。しかしながら黒色以外については、レーザ光を吸収する色材を用いて画像形成はできても、吸収のない色相

3

を持った色材を用いることはできず、実質的に単一波長のレーザで、多色の画像を得ることは困難であった。半導体レーザ記録、剥離現象により画像形成可能な記録材料の代表的な例が特表平501552に開示されている。この公報に記載されている媒体は、温度上昇により液化、流動化する表面層を有する支持体、照射線吸収・熱エネルギー変換機能を有する多孔質または粒子状の画像形成物質層が該支持体上に設けられた構成からなり、画像状活性光照射後、画像形成層を剥離することにより、所望の画像を得ようとするものである。照射線吸収材料として、例えばカーボンブラックを用いれば、可視から近赤外の広い波長域のレーザを記録光源として用い、ドライ処理により画像形成できる点で好ましい。しかしながら、照射線吸収材料が画像形成材料を兼ねているため、同一光源を用いて多色の画像を得ることは本質的に困難であり、そのために用途も限定されていた。剥離現象による画像形成は、現像液などの液体処理剤を用いず、ドライ処理が可能のため、印刷、各種ハードコピー等の分野での利用が期待されているにも拘らず、上記の理由により、未だこのような多色画像を必要とする分野からの期待に応えるに至っていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決し、アルゴン・レーザ、半導体レーザ、キセノンフラッシュランプなどの単一光源による高強度光照射、剥離現象により黒色のみならず、マゼンタ、シアン、イエロウなどの画像を高感度、高品質に同一記録機で記録可能とする感熱記録材料及びそれを用いた画像形成方法を提供することであり、特に、これら多色の画像を重ねることにより、カラー画像の形成をも可能に

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に少なくとも光熱変換層、画像形成層が積層されており、該光熱変換層は、光照射前及び照射後のいずれにおいても該支持体と強い密着力を有し、また該画像形成層は、光未照射時に該光熱変換層から剥離可能であり、且つ光照射により該光熱変換層との接着力が増大して、該画像形成層の剥離により光照射部が該光熱変換層上に残留することを特徴とする感熱記録材料、及びそれを用いた画像形成方法により達成された。

【0006】本発明の特徴は、光熱変換層による光吸収とそれに続く光熱変換、及び画像形成の機能を分離させたことにある。即ち、凝集力及び支持体との間の密着力が光照射前後のいずれにおいても強い光熱変換層を用い、該光熱変換層に生じた熱により、隣接する画像形成層との間の接着力を増大させ、光照射部・未照射部の接着力の差を利用して、剥離現象により光照射部を光熱変換層上に残留させ、画像を形成する。また、光熱変換層と画像形成層の間に中間層を設け、光熱変換層／中間層

4

界面の接着力増加、または光熱変換層からの熱を中間層を介して中間層／画像形成層界面に伝達させて接着力を増加させ、未照射部との接着力の差を利用して画像を形成することも可能である。本発明によれば、画像形成層は照射光を吸収して熱に変換する必要がないため、吸収波長の異なる種々の材料、具体的には広い範囲の色相の染料、顔料等を用いることが可能となる。

【0007】以下図面に基づいて本発明になる感熱記録材料を詳細に説明する。図1は本発明の感熱記録材料の第1の例の断面図である。支持体1の一方の面上に光熱変換層2、画像形成層3がこの順に形成されている層構造である。

【0008】図2は本発明の第2の例の断面図である。支持体1上に光熱変換層2、中間層4、画像形成層3がこの順に形成されている構造である。第1の例において、光熱変換層と画像形成層との間の接着力のバランスを改良するために（例えば未照射部において、剥離性を良くし、また光照射部と未照射部の間の接着力差を大きくするなど）、さらには他の目的のために中間層4は適宜用いられる。

【0009】図3は本発明の第3の例の断面図である。支持体1と光熱変換層2の間に下塗層5が設けられ、該光熱変換層2の上に画像形成層3が設けられた構造である。支持体1と光熱変換層2の間の密着力の向上、支持体への熱伝導による熱ロス低減などの目的のために、必要に応じて適宜用いられる。

【0010】図4は本発明の第4の例の断面図である。支持体1、下塗層5、光熱変換層2、中間層4、画像形成層3がこの順に設けられた構造である。

【0011】図5は第1の例の記録材料を用いたときの、画像形成の様子を模式的に示した図である。同様に図6は、第2の例を用いたときの模式図であり、未照射部が中間層／画像形成層界面で剥離する態様を示している。図7は、同様に第2の例の媒体を用い、未照射部が光熱変換層／中間層界面で剥離する態様を示す。図には示さないが、この二つの態様は、第4の例（図4）についても同様に可能である。

【0012】図8は、本発明の第5の例の断面図である。支持体1、光熱変換層2、画像形成層3がこの順に設けられ、更にその上に剥離シート6が設けられた構造である。この様に、図1の構成において光照射前に、予め剥離シートが積層された構成も好適に用いられる。図2から図4の例についても予め剥離シートが設けられた構成を使用することは同様に可能である。

【0013】支持体1は光熱変換層、中間層、画像形成層等を機械的に支持する働きを持つ。その材質としては機械的強度が強く、耐熱性を有すると同時に有機溶剤に対する耐溶解性の大きな材質が好ましい。また、光照射を支持体側から行う場合には、該光波長に対して支持体の光透過率が大きい必要があり、さらに光源としてレー

5

ザを使用し、10 $\mu$ m以下の小スポットに絞り込む場合には、支持体の複屈折率は小さいことが好ましい。支持体の厚みについては上記の特性を有していればシート状、板状いずれでも良く、その使用目的に応じて選択される。一般的な用途としては、シート状の支持体が好適に用いられ、その際には5-300 $\mu$ m、好ましくは25-200 $\mu$ mの厚みが用いられる。このような支持体材質の具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）のようなポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、三酢酸セルロースのようなセルロース系ポリマー、ポリプロピレンのようなポリオレフィン樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、PMMAのようなアクリル樹脂、ナイロンのようなポリアミド、ポリイミド、ポリスルホンなどの有機合成樹脂が好適に用いられ、また紙、ソーダ石灰ガラスなどもその用途により適宜使用することは可能である。これらの支持体には各種の処理がなされていてもよい。たとえば、光熱変換層との密着力を強くするためのグロー放電、コロナ放電処理、また光熱変換層とは反対面上にマット化処理、紫外線吸収剤層塗布等、目的、必要に応じた処理がなされていてもよい。更に、照射光を実質的に吸収しない色材を用いて支持体を着色することも可能である。

【0014】本発明に用いる光熱変換層はレーザ光、キセノンフラッシュ等の光源から照射される高強度の光を吸収して熱エネルギーに変換する働きを有する。光源としては前述したようにレーザ、特に半導体レーザを使用することが好ましい。光熱変換層中には該高強度の光を吸収する物質が含まれる。このような物質としては、カーボンブラックのような黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニンのような可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物を用いた顔料などが好ましい。また光ディスクなど高密度レーザ記録に使用される材料も一般に半導体レーザ光を強く吸収するため、本目的にも好適に使用できる。有機色素がその代表適な例であり、インドレニン色素などのシアニン色素、アントラキノン系、アズレン系、フタロシアニン系、ジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物等の色素を挙げることができる。記録感度の点からは、光熱変換層は出来るだけ薄いことが好ましく、そのため照射光波長における色素の吸光係数は一般的に大きい程好ましく、シアニン色素がより好ましい。

【0015】本発明の光吸収材料としては、無機材料も使用可能である。半導体レーザ光吸収特性の点から一般に金属材料が好ましい。金属材料を用いる場合には、例えば真空蒸着膜のような薄膜として光熱変換層を形成する場合と、上記の顔料と同様にバインダー中に分散された形で形成する二通りの方法がある。真空薄膜法による場合、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等、材料の特性にあわ

6

せて公知の方法により製膜する。一般的に金属を真空製膜すると、光反射率が高くなり、レーザ記録感度の上で好ましくない。その様な場合には、一般的な方法として、異なった屈折率を有する材料（例えばカルコゲン系化合物）を積層して反射防止効果を持たせることが有効であり、また他の方法として、酸素ガスを導入しながら真空製膜、もしくは金属氧化物・硫化物などの無機化合物を金属と混合製膜する等の方法により、反射率を低下させることが可能である。またバインダー中に分散された金属微粒子を光吸収剤として用いることの出来る代表的な例として、金属微粒子を溶液中バインダーと共に分散する方法があり、また他の方法としてハロゲン化銀を用いた写真乳剤を露光・現像して得られる黒化金属銀膜がある。更に、ペヘン酸銀などの有機金属化合物を、溶液中またはフィルム中、還元剤と共存させながら加熱することにより、*in situ*で金属微粒子を析出させる方法等も当業者に公知である。

【0016】光吸収材料として顔料・色素等を用いる場合、これらは一般に皮膜強度、即ち凝集力が小さく、そのために剥離方式で現像するためには、光熱変換層にバインダーを含有させる必要がある。そのようなバインダーとしてはセルロース、三酢酸セルロース等のセルロース系ポリマー、PMMAなどのアクリル系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルフォルマール等のビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリウレタン、フェノール樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、塩化ビニリデン、マレイン酸樹脂およびこれらの共重合体がある。さらには、アクリル酸モノマー、エポキシ樹脂などを上記光吸収材と共存下、光または熱などにより重合させた系、またシリカなどの無機ガラスをバインダーとした系も使用できる。これら色素、顔料等の光吸収剤とバインダーの比率は重量比で0.1-5.0、好ましくは、0.3-3.0である。上記顔料、色素を用いた光熱変換層の膜厚は用いる色材、バインダーの性質によって変わるが、一般的には0.03-5 $\mu$ m、好ましくは0.1-2 $\mu$ mである。

【0017】この光熱変換層を支持体上に設けるには、当業者にとって公知の方法により行うことができる。即ち、これらの光吸収材とバインダーを有機溶剤に溶かし、ホウエーラー、スピナーなどの回転塗布法、グラビア、ドクターブレード、ワイヤーバー等を用いたウェブ塗布法、ディップ・コート等の方法により塗布する。また顔料を用いる場合には、必要に応じて塗布液調液時に分散を行う。その方法としてはボールミル、超音波、ペイントシェーカーなど公知の方法により行われる。溶剤としてはアルコール、メチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート等、一般的な溶剤を用いることができる。



7

【0018】塗布液中にさらに光熱変換層と支持体の密着力を強くするための添加剤を加えることも、本発明にとって有効である。この様な添加剤としては、一般にシラン・カップリング剤と呼ばれる有機シリコン化合物の他に、フェノール性化合物が特に有効である。密着力を強くするための作用機構としては未だ不明な点も多いが、(A)支持体表面と添加剤とが化学結合、(B)添加剤が支持体表面層を溶解(エッチング)し、光熱変換層/支持体界面で混合させる、等が考えられる。(B)の作用機構の場合、塗布・乾燥後、添加剤は膜中に残留していてもよいし、また乾燥時昇華等により揮発するものであってもよい。これら密着増強剤の塗布液中への添加量は、その作用機構などの要因などにより大きく変化するが、一般的には光吸収剤とバインダーの合計重量に対して2-2000重量%、好ましくは5-600重量%である。

【0019】本発明に用いる画像形成層は画像を可視化するために色素、顔料などの色材を含有する層である。同時に画像形成層は、本発明の第1の例(図1、図5、図8)の場合には、上記光熱変換層により生じた熱により、該光熱変換層との接着力が増加する性質を有するものである。接着力増加の作用機構としては、①光熱変換層が軟化・融解して画像形成層と融着、②画像形成層が軟化もしくは融解し、光熱変換層と融着、③光熱変換層、画像形成層の両者が軟化もしくは融解し融着に基づく接着力変化等がある。

【0020】光変換層と画像形成層の間に中間層を設けた第2の例においては、光熱変換層と中間層との接着力が増加する(図7)、もしくは中間層と画像形成層との接着力が増加する(図6)。

【0021】本発明の画像形成層の材料としては、上記の作用機構および光熱変換層(及び/または中間層)の性質にあわせて、適宜選択される。一般的には、画像を可視化するために色素、顔料等の色材、及びバインダーの混合物が好適に用いられる。色材としてはアゾ系、アントラキノ系、フタロシアニン系等、一般的な色素、顔料が用いられ、また用途によってはカーボンブラック、二酸化チタンのような顔料、アルミニウムのような金属の粉末も好適に使用される。画像形成層のバインダーは、剥離現像時の剥離応力に耐える凝集力を与えると同時に、上記接着力変化を誘起しやすい物性を持った材料が好ましい。そのような材料は、上記光熱変換層で記載したバインダー材料の中から適宜選択される。画像形成層が光熱変換層上に直接設けられる図1のような場合には、重層塗布時の溶剤選択等のしやすさから、画像形成層と光熱変換層のバインダーとして異種のポリマーを用いることが好ましい。画像形成層における色材とバインダーの混合割合はその使用用途、色材の性質により異なるが、一般的に色材1に対し、バインダー0.5-100の重量比、好ましくは2-40の重量比で混合され

8

る。画像形成層の膜厚についても、同様に用途、色材の性質によるが、一般的には0.05-5 $\mu$ m、好ましくは0.1-2 $\mu$ mである。顔料の分散、画像形成層の塗布方法についても上記光熱変換層に記載と同様の方法により行うことが出来る。

【0022】本発明における中間層は、①接着力のバランス(またはコントラスト)の改良(未照射部の接着力に対し、照射部の接着力を相対的に大きくする)、②画像形成層塗布時の溶剤による光熱変換層のダメージ低減(溶剤バリアー効果)、③剥離現像時における、光熱変換層の剥離シートへの転写(いわゆるカブリ)防止等の目的のために設けられる。中間層の性質により未照射部の剥離が、中間層/画像形成層界面で行われる記録モード(a)(図6)と、光熱変換層/中間層界面で行われる記録モード(b)(図7)の二通りがある。(a)の場合、カブリが少なく、また(b)の場合には高い感度を得易い傾向があり、その用途により適宜記録モードを選択することが可能である。

【0023】本発明に用いる中間層には、熱による接着力変化の誘起、適度な凝集力が必要とされ、その材料としては有機物、特にポリマーが好ましい。ポリマーとしては、光熱変換層に記載のポリマー類を用いることができるが、上記①から③の機能、好ましい記録モードより最適な材料が選ばれる。中間層は無色であってもよいし、また画像形成層の色と同じ、または画像形成層の色相を補助するような色で着色されていることも好ましい。

【0024】記録モード(a)の場合、中間層の膜厚が大きすぎると熱容量が大きくなり、また中間層/画像形成層界面への熱伝達が悪くなるため、膜厚に制限がある。一般的には0.01 $\mu$ m-5 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\mu$ m-2 $\mu$ mである。記録モード(b)の場合にも、中間層の膜厚が大きくなると皮膜強度が強くなり、いわゆるキレが悪くなる結果、解像力が低下するためその膜厚に制限がある。一般的には0.01 $\mu$ m-10 $\mu$ m、好ましくは0.05 $\mu$ m-5 $\mu$ mである。

(a)、(b)何れの場合にも、膜厚が小さくなりすぎると、均一塗布の制御が困難になり、感度ムラや現像ムラを生じ易い。中間層の塗布には、光熱変換層と同様の方法を用いることが出来る。また、中間層と光熱変換層の密着力を上げるために、中間層と光熱変換層との間にシランカップリング剤のような表面処理剤を設けることも可能である。

【0025】本発明の下塗層は主として、①支持体との密着力強化、②支持体への熱伝導ロスによる感度低下の軽減を目的として設けられる。①の密着力強化のためには、下塗層は支持体、光熱変換層両者への密着力が大きいの必要があり、また②の目的のためには支持体よりも熱伝導率が小さい必要がある。そのため、支持体、および光熱変換層の特性に合わせて、一般に光熱変換層で記載

した有機ポリマー材料の中から選ばれる。また支持体及び、または光熱変換層との密着力をより強化するために、光熱変換層の項に記載したと同様の添加剤を、塗布液に加えることも好ましい。下塗層の厚みは、 $0.01\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ — $3\mu\text{m}$ である。余り小さいと均一塗布が困難になり、また熱伝導ロス低減の効果も小さくなるため下限がある。また余り大きすぎると塗布時の乾燥不良、塗布筋等の故障を招き易い。下塗層の塗布方法は、光熱変換層の項に記載した当業者に公知の一般的な方法によって行われる。

【0026】本発明で使用する剥離シートは、①未照射部の画像形成層を接着・剥離し、照射部の画像形成層を光熱変換層もしくは中間層上に残留させる、②剥離された画像の最終支持体としての機能、③または画像の一時的支持体としての機能、を有する。剥離シートは、これらの機能を果たすために必要な機械的強度を保持すると共に、①の目的の為に画像形成層に対する適度の接着性を必要とする。即ち、下記のような接着力の関係を満たす必要がある。ここで $F_1$ は光熱変換層／画像形成層の界面力、 $F_2$ は画像形成層／剥離シート間の接着力、 $F_3$ は画像形成層の凝集力である。

$$\begin{array}{ll} \text{未照射部} & F_1 < F_3 \\ & F_1 < F_2 \\ \text{照射部} & F_2 < F_1 \\ & F_2 < F_3 \end{array}$$

このように、機械的強度と適度の接着性を持たせるために、機械的強度の大きな支持体表面に接着層が設けられる。剥離シートの支持体としては、本発明の記録材料の支持体の項で記載した支持体を用いられる。剥離シートの接着層には、一般に有機高分子中にロジン等の粘着付与剤、可塑剤等を混合して形成され、特に感圧粘着テープの粘着層に用いられている材料を用いて、適度な接着力になるように調製されたものが好適に用いられる。

【0027】本発明の剥離シートの機能③は、例えば印\*

カーボンブラック顔料	4.5重量部
(三菱化成(株)製、商品名ミクロリスブラックC-A)	
レゾルシン	20重量部
メトキシプロピルアセテート	100重量部
メチルエチルケトン	200重量部
フツ素系界面活性剤	0.1重量部
(住友3M(株)、商品名FC-430)	

上記の塗布液を用い、回転塗布機(ホワーラー)により $150\text{rpm}$ の回転速度下、 $100\mu\text{m}$ 厚ポリエステルフィルム(PET)上に、乾燥後の光学濃度が0.8(マクベス濃度計、白色光)となるように塗布、乾燥( $120^\circ\text{C}$ )し、光熱変換層を有するフィルム(A)を作製した。このフィルムに感圧粘着テープ(日東電工(株)製)を室温( $23^\circ\text{C}$ )でラミネートし、剥離( $50\text{cm}/\text{min}$ )を行ったところ、光熱変換層をPET(中間層)

\*刷におけるカラーブルーフ作製工程に利用される。この場合、剥離シート上に形成された画像は、ブルーフ用支持体(例えば印刷用紙)にラミネート・転写される。このような用途の場合、剥離シートと画像層の接着力は、ブルーフ支持体に転写できるような適度のリリース性を必要とする。このような機能を備えた剥離シートの材料には、特開昭60-31238、同60-40847号公報に記載の例が好適に用いられる。このような剥離シート上に形成されたシアン、マゼンタ、イエロウ、ブラック等の画像はラミネーター等により印刷用紙に転写され、校正等の用途に供される。本発明の剥離シートの厚みは、一般に $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上である。厚みが小さすぎるといわゆるコシがなくなり、取り扱い性、寸法精度が劣化する。シート状で厚みが大きい場合、一般に $200\mu\text{m}$ 以下が取り扱い性の上で好ましいが、特に上限は決められない。用途によっては板状のものに剥離、転写する必要があり、最適な厚みは用途も考慮して適宜選択される。光照射前に画像形成層の上に予め剥離シートを設ける方法、光照射後にラミネート等の方法により画像形成層の上に剥離シートを設ける方法のいずれを用いても、良好な結果が得られる。

【0028】以上、本発明の感熱記録材料およびそれを用いた記録方法につき、各構成要素を説明したが、各々の層には必要に応じて充填剤、可塑剤、マッド剤等、各種添加剤を加えることができる。

【0029】また図5から図8において、光照射を支持体側から行う例を示したが、画像形成層側から照射することも同様に可能である。以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

##### 【実施例】実施例1

光熱変換層用として下記の塗布液を調製した。

から剥離できず、カーボン層から粘着テープのみが剥がれ、支持体との強い密着性を示した。

【0031】次に中間層、画像形成層用として下記の二種の塗布液を作製し、上記光熱変換層上に同様の方法により順次塗布を行い、 $100^\circ\text{C}$ 乾燥後の膜厚が各々 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ の三層積層した記録材料を作製した。

11

ポリエステル

(東洋紡績(株)製、商品名 パイロン200)

メチルエチルケトン

メトキシプロピルアセテート

フツ素系界面活性剤

(住友3M(株)、商品名FC-430)

(シアン画像形成層)

シアン顔料

(チバガイギー(株)製、商品名 ミクロリスブルー4G-A)

1-メトキシ-2-プロパノール

フツ素系界面活性剤

(住友3M(株)、商品名FC-430)

12

1重量部

67重量部

33重量部

0.1重量部

4.5重量部

300重量部

0.1重量部

上記積層フィルムに、クロムマスクを通して高出力キセノンフラッシュ・ランプ(東京ゼノン(株)製、タイプ名V8-2400E)により光照射を行った(パルス半値幅:3msec, ランプ-試料間距離:10cm)。出力パワーとして400Wから2400Wまで段階的に変えて照射した後、剥離シートとして富士写真フィルム(株)製カラーブルー用受像シート(タイプ名;T-1)をラミネート(70℃加熱ロール通過、速度900mm/分)し、室温で剥離した。照射パワーが1600\*

\*Wで明瞭なコントラストを有するシアン画像が受像シートに転写され(ポジタイプ)、線幅40μmが解像されていた。次に剥離界面を接触角測定により求めたところ、未照射部は中間層/画像形成層の間で剥離し、照射部は画像形成層/受像シートの間で剥離していることが確認された。

【0032】実施例2~9

密着力増強層用として、下記の塗布液を調製した。

シランカップリング剤

(信越シリコーン(株)製 KBM-603)

メチルエチルケトン

界面活性剤

(旭硝子(株)製 サーフロンS-131)

1重量部

100重量部

0.1重量部

この塗布液を、回転塗布機を用いて、実施例1で作成した光熱変換層を有するフィルム(A)の上に塗布、乾燥した(乾燥膜厚0.2μm)。次に、表1に示すポリマーを溶媒に溶かして上記密着力増強層の上に乾燥膜厚が30

0.2μmとなる様に塗布・乾燥し、中間層を設けた。

【0033】

【表1】

表1:中間層の処方と記録材料の感度

	ポリマー	商品名	フラッシュ感度(W)
実施例 2	イオノマー樹脂	ケミバールS-100 (三井石油化学(株))	600
実施例 3	ポリビニールアルコール	ボパールPVA-205 (クラレ(株))	1200
実施例 4	ポリビニールピロリドン	PVP K-90 (GAF(株))	1200
実施例 5	ポリビニールブチラール	KW-10 (積水化学(株))	900
実施例 6	スチレン-マレイン酸樹脂	オキシラツクSH-101 (日本触媒化学(株))	1200
実施例 7	セルロースブチルアセテート	(アルドリツチ(株))	900
実施例 8	水溶性ポリエステル	バイロナルMD-14	1600
実施例 9	水溶性ポリエステル	バイロナルMD-1200	900

【0034】次に、画像形成層用として下記の塗布液を \*し、乾燥した。  
調製し、回転塗布機を用い、200rpmの条件で塗布\*30

(画像形成層用塗布液)

カーボンブラック顔料	2重量部
(チバガイギー(株)製、ミクロリスブラックC-A)	
n-プロパノール	40重量部
メタノール	15重量部
メトキシプロピルアセテート	5重量部
フツ素系界面活性剤	0.1重量部

(住友3M(株)製、フロラードFC-430)

【0035】実施例1と同様にして、支持体側からキセノンフラッシュを照射し、同様の評価を行ったところ、未照射部の画像形成層が受像シートに転写され、照射部の画像形成層が中間層に残留した良好な画像(ポジタイプ)が得られた。画像が形成された照射パワーを表1に示す。また、剥離界面を接触角測定により求めたところ、未照射部は中間層/画像形成層の間で剥離し、照射部は画像形成層/受像シートの間で剥離していることが確認された。

【0036】実施例10

実施例2で作成した試料を用い、以下の方法で半導体レーザー記録特性を評価した。波長830nm、出力30m

40 Wで、コリメーターレンズ・対物レンズを通して記録面上でビーム径5μmに集光した。レーザー光のオン・オフはファンクションジェネレーターからの信号による半導体レーザー電流の制御によって行った。試料はステップモーター駆動によるX、Yステージに設置し、1回パルス照射した後、5μm移動させて照射を行った。照射後の剥離は、実施例2と同様の方法により行った。その結果、パルス照射時間100μ秒、膜面での照射パワー7mWで線幅8μmの良好なパターンが得られた。

【0037】実施例11

実施例2で作成した試料を用い、アルゴンレーザー記録特性を評価した。試料面上でビーム径10μm、走査速度

15

75m/秒であり、光学系の途中に設けたAO変調器により変調した。実施例2と同様の方法により剥離現象を行ったところ、試料面上400mWのパワーで照射部の画像形成層が中間層上に残留し、未照射部の画像形成層\*

シランカップリング剤  
(信越化学(株)製、KBM-603)  
n-プロパノール  
メタノール  
界面活性剤  
(旭硝子(株)製、サーフロンS-131)

この液を、厚さ100μmのPET上に、回転塗布機を用いて250rpmの条件で塗布し、下塗層を形成し※

バイロン200  
(東洋紡績(株)製)  
メチルエチルケトン  
メトキシプロピルアセテート  
界面活性剤  
(住友3M(株)製、フロラードFC-430)

カーボンブラック顔料  
(チバガイギー(株)製、ミクロリスブラックC-A)  
ベヘン酸  
この層の上に下記処方の液を塗布・乾燥して膜厚0.3μmの黒色画像形成層を形成した。

カーボンブラック顔料  
(チバガイギー(株)製、ミクロリスブラックC-A)  
n-プロパノール  
メタノール  
メトキシプロピルアセテート  
界面活性剤  
(住友3M(株)製、フロラードFC-430)

この試料を用いて、実施例1と同様にキセノンフラツシユを照射したところ、剥離シート上に未照射部が転写し、照射部の画像形成層が光熱変換層上に残留した画像(ポジタイプ)が得られた。

【0039】実施例13

ケミパールS-100  
(三井石油化学(株)製)

水  
界面活性剤  
(旭硝子(株)製、サーフロンS-131)

この上に下記処方の液を塗布・乾燥し、画像形成層を形成した。

カーボンブラック顔料  
(チバガイギー(株)製、ミクロリスブラックC-A)  
n-プロパノール  
メタノール  
メトキシプロピルアセテート  
界面活性剤  
(住友3M(株)製、フロラードFC-430)

この試料を用いて、実施例1と同様にキセノンフラツシユを照射したところ、フラツシユパワー1200Wで剥離シート上に未照射部が転写し、照射部の画像形成層が

16

\*が剥離シートに転写した画像が得られた。

【0038】実施例12

下塗層用として、下記の塗布液を調製した。

1重量部  
40重量部  
60重量部  
1重量部

※た。この層の上に下記処方の液を塗布・乾燥し、光学濃度0.8の光熱変換層を形成した。

1重量部  
67重量部  
33重量部  
0.1重量部

2重量部  
0.01重量部

30★レゾルシンの代わりに住友デュレス社製ノボラツクフェノールホルムアルデヒドレジンを用いた以外は実施例1と同様にして、PET支持体上に光学濃度が0.8の光熱変換層を形成した。この上に、下記処方の液を塗布・乾燥し、乾燥膜厚0.3μmの中間層を形成した。

37重量部  
318重量部  
3重量部

2重量部  
40重量部  
15重量部  
5重量部  
0.1重量部

光熱変換層上に残留した画像(ポジタイプ)が得られた。

【0040】実施例14

17

18

実施例2で作成した密着力増強層の上に、下記処方の液を塗布（250rpm）・乾燥（100℃、2分）し、\*

\*中間層を形成した。

イオノマー樹脂

37重量部

（三井石油化学（株）製、ケミバールS-100）

水

320重量部

界面活性剤

3重量部

（旭硝子（株）製、サーフロンS-131）

この上に下記処方及び処理で作成した液を塗布し、プル

ーの画像形成層を形成した。

ブルー顔料

15重量部

（チバガイギー（株）製、ミクロリスブルー）

セルロースアセテートブチレート

27重量部

（アルドリッチ（株）製）

メチルエチルケトン

70重量部

この液に70gのガラスビーズを加えペイントシエーカーで1時間分散し、その分散液3重量部に対してメチルエチルケトン30重量部を加えて最終的な塗布液とした。顔料中に含まれるバインダーを含めて、色材とバインダーの重量比はバインダー1に対し色材0.64であった。この試料を用いて実施例2と同様の方法により評価したところ、キセノンフラツシユパワーが2400Wで実施例2と同様の画像が得られた。

20

#### 【0041】実施例15

画像形成層中の顔料としてシアニングリーン（大日精化（株）製）を用いた以外は実施例14と同様の方法により試料作成・評価を行ったところ、キセノンフラツシユパワーが2400Wで実施例2と同様の良好な画像が得られた。

#### 【0042】比較例1

実施例1における光熱変換層用塗布液においてレゾルシンを添加しなかつた以外は実施例1と同様にして、光熱変換層を形成した。次に、実施例2と同様の処方・方法により密着力増強層、中間層、画像形成層を積層した。このようにして得られた光熱変換層は、感圧粘着テープによりPETから簡単に剥離し、そのためにフラッシュランプ照射、受像シートラミネート、剥離すると、未照射部の光熱変換層も受像シート側に転写され、良好な画像は得られなかった。

#### 【0043】比較例2

シランカップリング剤からなる密着力増強層を設けない以外は実施例2と同様にして試料を作成し、同様の評価を行ったところ、未照射部の剥離界面に光熱変換層／中間層、及び中間層／画像形成層の両者が混在し、良好な画像は得られなかった。

30

#### 【0044】

【発明の効果】本発明の感熱記録材料を用いると、高密度エネルギー光の照射により、容易にポジタイプの画像を得ることができる。更に、単一の波長を有する高密度エネルギー光を用いて、多色の画像を容易に作成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる感熱記録材料の最も基本的な態様を表す断面図。

【図2】本発明になる感熱記録材料の別の態様を表す断面図。

【図3】本発明になる感熱記録材料の更に別の態様を表す断面図。

【図4】本発明になる感熱記録材料の更に別の態様を表す断面図。

【図5】図1に示した感熱記録材料を用いた画像形成機構を表す断面図。

【図6】図2に示した感熱記録材料を用いた画像形成機構を表す断面図。

【図7】図2に示した感熱記録材料を用いた、別の画像形成機構を表す断面図。

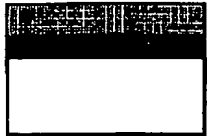
【図8】本発明になる感熱記録材料の最も基本的な態様の画像形成層の上に、予め剥離シートを設けた態様を表す断面図。

#### 【符号の説明】

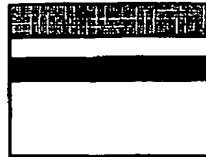
- 1 支持体
- 2 光熱変換層
- 3 画像形成層
- 4 中間層
- 5 下塗層
- 6 剥離シート
- 7 高密度エネルギー光

40

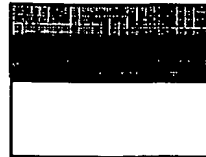
【図1】



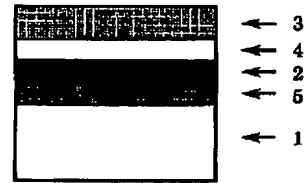
【図2】



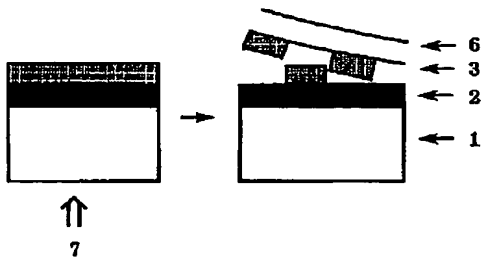
【図3】



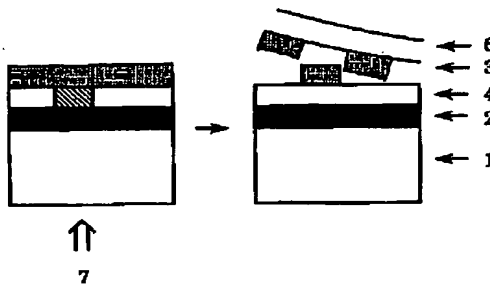
【図4】



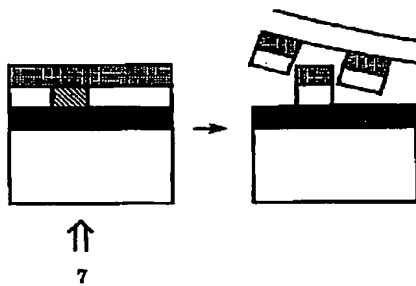
【図5】



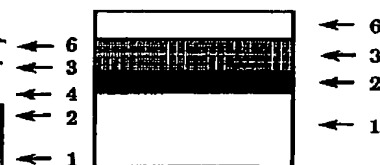
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 3 F 7/004

7/34

識別記号

5 2 2

5 2 4

庁内整理番号

7124-2H

7124-2H

7124-2H

F I

技術表示箇所